

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
C 0 9 J 7/02		C 0 9 J 7/02	Z 4 J 0 0 4
11/06		11/06	4 J 0 4 0
133/08		133/08	
G 0 9 F 3/10		G 0 9 F 3/10	C
審査請求 未請求 請求項の数12 O L （全 17 頁）			
(21)出願番号	特願2000-337985(P2000-337985)	(71)出願人	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22)出願日	平成12年11月6日(2000.11.6)	(72)発明者	池田 俊明 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
		(72)発明者	久郷 智之 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
		(74)代理人	100074505 弁理士 池浦 敏明
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 感熱性粘着材料、その熱活性化方法及び感熱性粘着材料の貼付方法

(57)【要約】

【課題】 低温から高温の広範な温度環境下、良好な粘着力を有し、活性化前の保存において優れた耐ブロッキング性を有する感熱性粘着材料、その熱活性化方法及び感熱性粘着材料の貼付方法を提供すること。

【解決手段】 支持体上に、2層以上の感熱性粘着剤層を形成すると共に、各層の最大粘着力を発現させる温度が相互に異なっていることを特徴とする感熱性粘着材料、感熱性粘着剤層が2層のとき、該相互に異なっている温度をT₁、T₂とし、T₁>T₂である場合、下記式の関係にある熱エネルギーを付与することを特徴と感熱性粘着材料の熱活性化方法及び感熱性粘着剤層面から熱活性化させて粘着力を発現させ、かつ粘着力を発現させた感熱性粘着材料を被着体に貼り付けることを特徴とする感熱性粘着材料の貼付方法。

$E_1 < E_2$

（式中、E₁は温度がT₁のときに、感熱性粘着剤層の最大粘着力を発現させるに要する熱エネルギーを示し、E₂は温度がT₂のときに、感熱性粘着剤層の最大粘着力を発現させるに要する熱エネルギーを示す。）

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、2層以上の感熱性粘着剤層を形成すると共に、各層の最大粘着力を発現させる温度が相互に異なっていることを特徴とする感熱性粘着材料。

【請求項2】 該相互に異なっている温度が、感熱性粘着材料の環境温度もしくは感熱性粘着材料を被着体に貼付するときの被着体温度である場合又は該環境温度と該被着体温度である場合である請求項1に記載の感熱性粘*

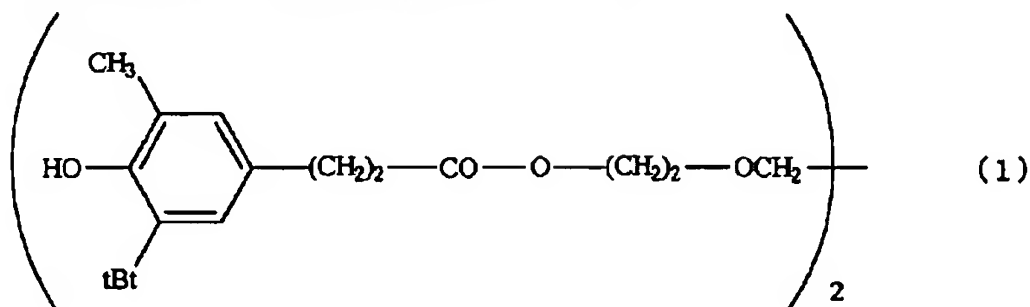
* 着材料。

【請求項3】 該感熱性粘着剤層が、熱可塑性樹脂と固体可塑剤とを含有するものである請求項1又は2に記載の感熱性粘着材料。

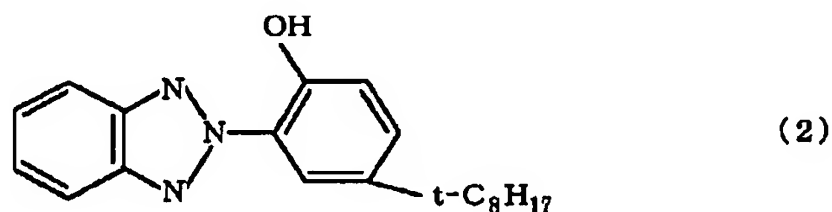
【請求項4】 該熱可塑性樹脂が、ポリ2-エチルヘキシルアクリレートであり、該固体可塑剤が、下記式

(1)、(2)又は(3)で表される化合物である請求項3に記載の感熱性粘着材料。

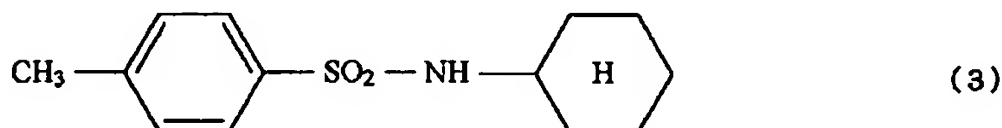
【化1】



【化2】



【化3】



【請求項5】 該感熱性粘着剤層が、過冷却性促進剤を含有するものであって、下層になるにしたがい、該過冷却性促進剤の含有量を多くすることにより、該固体可塑剤の融点を低下させるものである請求項3又は4に記載の感熱性粘着材料。

【請求項6】 最上層の感熱性粘着剤層が、ブロッキング防止剤を含有するものである請求項1～5のいずれかに記載の感熱性粘着材料。

【請求項7】 該感熱性粘着剤層を形成した支持体の反対面に、ロイコ染料と顕色剤とを主成分とする感熱記録層を設けたものである請求項1～6のいずれかに記載の感熱性粘着材料。

【請求項8】 該感熱性粘着剤層と支持体との間に、中空粒子、熱可塑性樹脂、液体可塑剤を含浸させた熱可塑性樹脂、固体可塑剤、過冷却性促進剤及び液体可塑剤を内包したマイクロカプセルから選ばれた1種以上を主成分とするアンダー層を設けたものである請求項1～7のいずれかに記載の感熱性粘着材料。

【請求項9】 形成される感熱性粘着剤層の数がnであるとき、順次、相互に異なっている温度を T_1 、 $T_{n-(n-2)}$ 、 $T_{n-(n-1)}$ とし、順次、 $T_1 > T_{n-(n-2)} > T_{n-(n-1)}$ である場合、下記式(4)の関係にある熱エネルギーを付与することを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の感熱性粘着材料の熱活性化方法。

$$E_1 < E_{n-(n-2)} < E_{n-(n-1)} \quad (4)$$

〔式(4)中、順次、 E_1 は温度が T_1 のときに、感熱性粘着剤層の最大粘着力を発現させるに要する熱エネルギーを示し、 $E_{n-(n-2)}$ は温度が $T_{n-(n-2)}$ のときに、感熱性粘着剤層の最大粘着力を発現させるに要する熱エネルギーを示し、 $E_{n-(n-1)}$ は温度が $T_{n-(n-1)}$ のときに、感熱性粘着剤層の最大粘着力を発現させるに要する熱エネルギーを示す。〕

【請求項10】 該熱エネルギーの付与が、感熱性粘着材料の活性化媒体としてサーマルヘッドを用い、かつ通電時間の変調による活性化方式によるものである請求項9又は10に記載の感熱性粘着材料の熱活性化方法。

【請求項11】 感熱性粘着剤層面に、請求項9～11のいずれかに記載の熱活性化方法により熱活性化させて粘着力を発現させ、該粘着力を発現させた感熱性粘着材料を被着体に貼り付けることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の感熱性粘着材料の貼付方法。

【請求項12】 該被着体が、ポリオレフィン樹脂である請求項11に記載の感熱性粘着材料の貼付方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感熱性粘着材料、その熱活性化方法及び感熱性粘着材料の貼付方法に関し、さらに詳しくは、常温では非粘着性であるが加熱により

粘着性が発現し、しかもその粘着性が発現した後も粘着性が持続する感熱性粘着材料、その熱活性化方法及び感熱性粘着材料の貼付方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、ラベル用粘着シートを、価格表示用ラベル、商品表示（バーコード）用ラベル、品質表示用ラベル、計量表示用ラベル、広告宣伝用ラベル（ステッカー）等として使用することが広く行われるようになってきた。その記録方式も、インクジェット記録方式、感熱記録方式、感圧記録方式等、様々な方式が採用されている。

【0003】従来より、ラベルの情報記録面とは反対の面に、粘着剤層と剥離紙を積層した構成の一般的な粘着シートが、貼り合わせ時に剥離紙を剥がし、加圧のみで簡便に貼り合わせることのできるため、広く使用されている。しかし、この一般的な構成の粘着シートは、剥離紙を剥離して使用するものであるが、剥離された剥離紙は回収、再利用し難く、ほとんどの場合、廃棄処分されている。また、いわゆる粘着剤層はタックをもっているため、剥離紙を剥がした後の取り扱いがきわめて難しく、被着体に不用意に貼り付けたときに、貼り直すために粘着シートを剥がそうとすると、粘着シートがカールしたり、しわが入ったりして、最悪の場合には、シートが破れるという問題があった。

【0004】そこで、近年では、常温では粘着性を示さず、剥離紙を必要としない感熱性粘着シートが注目されている。感熱性粘着剤は、固体可塑剤及び／又は液体可塑剤と熱可塑性樹脂エマルジョンを必須成分とし、これらに粘着付与剤等を混合したものであって、この混合物を支持体上の印刷面の反対面に塗工することにより、感熱性粘着材料を得ることができるものである。感熱性粘着材料の粘着剤層表面は、常温では全く粘着性を示さないが、加熱することにより粘着性が発現し、熱源を取り去った後でも暫くの間は、粘着性を維持するものであり、加熱によりまず固体可塑剤が融解し、熱可塑性樹脂と粘着付与剤とを溶解することにより、粘着性が発現すると考えられている。また、液体可塑剤については一般的に、マイクロカプセルに内包されており、加熱によりシェル破壊、シェル透過が生じ、上記同様に熱可塑性樹脂エマルジョンと粘着付与剤とを溶解することにより、粘着性が発現すると考えられている。感熱性粘着材料は、上記の一般的な粘着材料のように剥離紙を使用しないため、省資源、環境問題の点から好ましいものである。さらに、被着体に当接させてから感熱性粘着材料を加熱すれば接着できるため、貼付ミスを防止できるという利点もある。

【0005】このような利点を有する感熱性粘着材料であっても、従来のものには種々の問題点を有するものもあった。その問題点の一つとして、粘着力が挙げられる。近年、食品POS業界等では、環境問題、特にダイ

オキシン発生対策として、食品ラップはポリ塩化ビニルラップからポリオレフィンラップに切り替わりつつある。このようなラップの上にPOSラベルが貼り付けられているが、ポリオレフィンラップでは、ポリ塩化ビニルラップよりも粘着剤との密着性、濡れ性がきわめて弱く、簡単に剥がれてしまうという問題が付きまといっている。一般の粘着剤と剥離紙よりなる粘着材料については、このようなラップについて対策がなされてきつつある。従来よりある感熱性粘着材料についても、このようなラップに対する粘着力を高める努力はされてきているが、いまだ十分に満足しうるものは開発されていない。

【0006】問題点の二点目として、低温環境下又は低温被着体への粘着力の低下が挙げられる。上記した近年のPOS業界への感熱性粘着材料の需要の高まりの中で、肉や魚等の生鮮食品への利用がある。これらのものは、鮮度を保つために冷凍して保管されてる。このような冷凍された被着体への貼付けはもちろんのこと、低温の環境下においても貼り付けはなされている。このように低温環境下又は低温被着体への利用の高まりの中で、十分に満足しうるものはいまだ開発されていない。また、低温環境下又は低温被着体のみならず、POSラベルでは温かい惣菜等、常温以上の環境又は被着体にも利用され、低温～常温～高温の広範囲の温度環境においての対応が要求されているのである。しかし、これまでの感熱性粘着材料では、広範の温度環境下又は被着体に対応できおらず、スーパー等において、利用しづらいものとなっている。

【0007】さらに、問題点の三点目として、ブロッキングが挙げられる。ブロッキングは、粘着を意図しないにも拘わらず粘着性を発現してしまう現象であり、常温よりも高い温度雰囲気下に長時間曝された場合等に誘発されることがある。ロール状態又はそれを枚葉に裁断して積み重ねた状態のいずれの場合においても、ひとたびブロッキングが誘発されれば、感熱性粘着剤層と外面（支持体を挟んで感熱性粘着剤層と反対面）とが接着し、紙送りに支障を来たすのみならず、外面の印刷にも悪影響を与えることになる。

【0008】そこで、ブロッキングを防止する手段として、感熱性粘着剤中に滑性のあるワックスを配合する方法（特公昭62-21835号公報）、固体可塑剤の表面を無機化合物やコロイド粒子で保護し、固体可塑剤の軟化を抑制することによりブロッキングを防止する方法（特開平6-57223号公報、特開平6-100847号公報、特開平6-100848号公報）等が提案されている。しかし、ワックスを配合した場合、ブロッキング防止効果が不十分であるばかりでなく逆に粘着性の低下をもたらすこととなる。固体可塑剤の表面を無機化合物やコロイド粒子で保護すると、固体可塑剤の融解、拡散に時間がかかり、感熱性粘着剤の粘着性が現れにくく、接着性能が低下する等の問題を生じ、実用上不十分

なものである。

【0009】また、高融点の可塑剤を用いることによりブロッキングは改良されるものの、粘着力の著しい低下をもたらす等の副作用が生じ、実際にはブロッキングが起らないような低温条件下で輸送、保管されているのが現状である。特開平7-268292号公報によれば、熱可塑性樹脂又は固体可塑剤の物性の異なる感熱性粘着剤層の積層手段が開示されているが、ブロッキングの改善は十分とは言えず、さらには、低温～常温～高温の広範囲の温度環境において、高い粘着性を有しないものであった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような従来の問題点を解消し、低温から高温の環境温度下又は被着体温度下において良好な接着力を有し、活性化前の保存において優れた耐ブロッキング性を有する感熱性粘着材料、その熱活性化方法及び感熱性粘着材料の貼付方法を提供することを課題とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために、感熱粘着剤層に着目し鋭意検討を重ねた結果、異なる温度において最大粘着力を有する2層以上の感熱性粘着剤層を用いることによって、上記課題が解決できるということを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

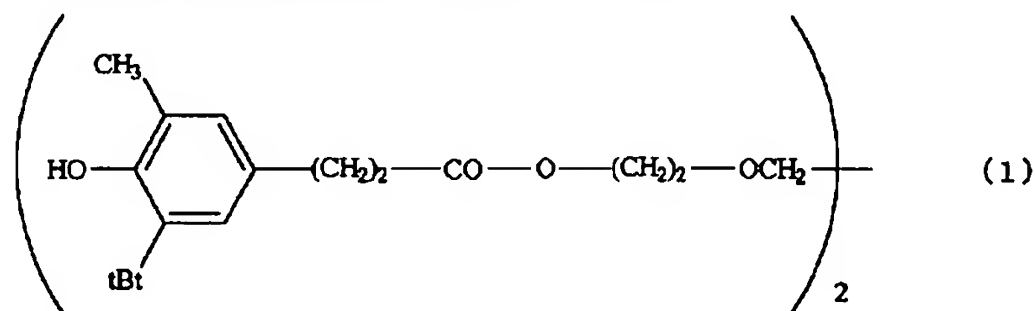
【0012】すなわち、本発明によれば、第1に、支持*

*体上に、2層以上の感熱性粘着剤層を形成すると共に、各層の最大粘着力を発現させる温度が異なっていることを特徴とする感熱性粘着材料が提供される。

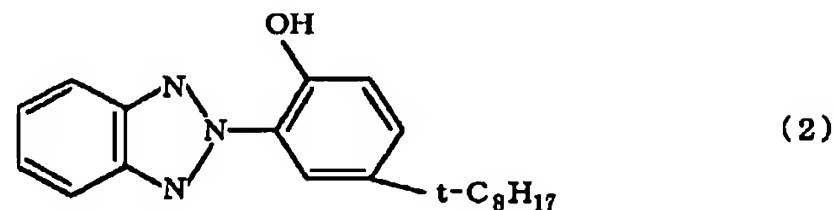
【0013】この第1の発明には、該相互に異なっている温度が、感熱性粘着材料の環境温度もしくは感熱性粘着材料を被着体に貼付するときの被着体温度である場合又は該環境温度と該被着体温度である場合の感熱性粘着材料、該感熱性粘着剤層が、熱可塑性樹脂と固体可塑剤とを含有とするものである感熱性粘着材料、該熱可塑性樹脂が、ポリ2-エチルヘキシルアクリレートであり、該固体可塑剤が、下記式(1)、(2)又は(3)で表される化合物である感熱性粘着材料、該感熱性粘着剤層が過冷却性促進剤を含有するものであって、下層になるにしたがい、該過冷却性促進剤の含有量を多くすることにより、固体可塑剤の融点を低下させるものである感熱性粘着材料、最上層の感熱性粘着剤層が、ブロッキング防止剤を含有するものである感熱性粘着材料、該感熱性粘着剤層の反対面に、ロイコ染料とを顕色剤と主成分とする感熱記録層を設けたものである感熱性粘着材料、該感熱性粘着剤層と支持体との間に、中空粒子、熱可塑性樹脂、液体可塑剤を含浸させた熱可塑性樹脂、固体可塑剤、過冷却性促進剤及び液体可塑剤を内包したマイクロカプセルから選ばれた1種以上を主成分とするアンダー層を設けたものである感熱性粘着材料が含まれる。

【0014】

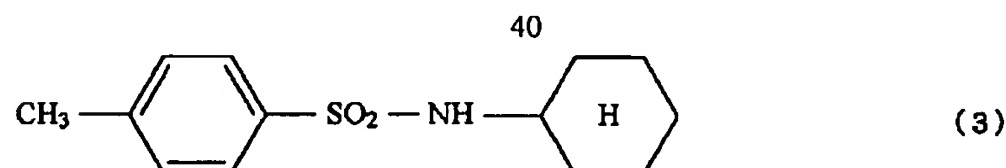
【化4】



【化5】



【化6】



【0015】本発明によれば、第2に、形成される感熱性粘着剤層の数がnであるとき、順次、相互に異なっている温度を T_1 、 $T_{n-(n-2)}$ 、 $T_{n-(n-1)}$ とし、順次、 $T_1 > T_{n-(n-2)} > T_{n-(n-1)}$ である場合、下記式(4)の関係にある熱エネルギーを付与することを特徴とする感熱性粘着材料の熱活性化方法が提供される。

$$E_1 < E_{n-(n-2)} < E_{n-(n-1)} \quad (4)$$

〔式(4)中、順次、 E_1 は温度が T_1 のときに、感熱性粘着剤層の最大粘着力を発現させるに要する熱エネルギーを示し、 $E_{n-(n-2)}$ は温度が $T_{n-(n-2)}$ のときに、感熱性粘着剤層の最大粘着力を発現させるに要する熱エネルギーを示し、 $E_{n-(n-1)}$ は温度が $T_{n-(n-1)}$ のときに、感熱性粘着剤層の最大粘着力を発現させるに要する熱エネルギーを示す。〕

【0016】この第2の発明には、該エネルギーの付与が、感熱性粘着材料の活性化媒体としてサーマルヘッドを用い、かつ通電時間の変調による活性化方式によるものである感熱性粘着材料の熱活性化方法が含まれる。

【0017】本発明によれば、第3に、該感熱性粘着材料において、感熱性粘着剤層面に、第2又は3の発明の熱活性化方法により熱活性化させて粘着力を発現させ、該粘着力を発現させた感熱性粘着材料を被着体に貼り付けることを特徴とする感熱性粘着材料の貼付方法が提供される。

【0018】この第3の発明には、該被着体が、ポリオレフィン樹脂である感熱性粘着材料の貼付方法が含まれる。

【0019】

【発明の実施の形態】図1に、相互に異なっている感熱性粘着材料の環境温度もしくは感熱性粘着材料を被着体に貼付するときの被着体温度又は該環境温度と該被着体温度（以下、異なる環境温度又は被着体温度という）に対応した感熱性粘着剤層A層、B層及びC層を組合せた感熱性粘着材料の粘着力と温度の関係についての1例を示す。

【0020】このように、異なる環境温度又は被着体温度で最大粘着力を有する2層以上の感熱性粘着剤層を形成することにより、温度環境に対応することができるものとなる。

【0021】また、より効果的に広範囲温度環境において高粘着化させるための活性化方法としては、形成される感熱性粘着剤層の数がnであるとき、順次、相互に異なっている温度を T_1 、 $T_{n-(n-2)}$ 、 $T_{n-(n-1)}$ とし、順次、 $T_1 > T_{n-(n-2)} > T_{n-(n-1)}$ である場合、下記式（4）の関係にある熱エネルギーを付与することを特徴とする感熱性粘着材料の熱活性化方法を採用するものである。

$$E_1 < E_{n-(n-2)} < E_{n-(n-1)} \quad (4)$$

〔式（4）中、順次、 E_1 は温度が T_1 のときに、感熱性粘着剤層の最大粘着力を発現させるに要する熱エネルギーを示し、 $E_{n-(n-2)}$ は温度が $T_{n-(n-2)}$ のときに、感熱性粘着剤層の最大粘着力を発現させるに要する熱エネルギーを示し、 $E_{n-(n-1)}$ は温度が $T_{n-(n-1)}$ のときに、感熱性粘着剤層の最大粘着力を発現させるに要する熱エネルギーを示す。〕

【0022】例えば、高温環境温度下又は被着体温度下に対しては、低エネルギー活性で上層を活性化し、低温環境温度下又は被着体温度下に対しては、高エネルギー活性で2層以上の感熱性粘着剤層全体を活性化することにより、広範囲の環境温度又は被着体温度に対して高粘着を発現できるのである。

【0023】上記熱活性化方法については、詳しくは、次のとおりである。すなわち、形成される感熱性粘着剤層が2層のときは、相互に異なっている温度を T_1 、

T_2 とし、 $T_1 > T_2$ である場合、下記式（5）の関係にある熱エネルギーを付与する。

$$E_1 < E_2 \quad (5)$$

〔式（5）中、 E_1 は温度が T_1 のときに、感熱性粘着剤層の最大粘着力を発現させるに要する熱エネルギーを示し、 E_2 は温度が T_2 のときに、感熱性粘着剤層の最大粘着力を発現させるに要する熱エネルギーを示す。〕

【0024】形成される感熱性粘着剤層が3層のときは、相互に異なっている温度を T_1 、 T_2 、 T_3 とし、 $T_1 > T_2 > T_3$ である場合、下記式（6）の関係にある熱エネルギーを付与する。

$$E_1 < E_2 < E_3 \quad (6)$$

〔式（6）中、 E_1 は温度が T_1 のときに、感熱性粘着剤層の最大粘着力を発現させるに要する熱エネルギーを示し、 E_2 は温度が T_2 のときに、感熱性粘着剤層の最大粘着力を発現させるに要する熱エネルギーを示し、 E_3 は温度が T_3 のときに、感熱性粘着剤層の最大粘着力を発現させるに要する熱エネルギーを示す。〕

【0025】本発明においては、形成される感熱性粘着剤層は2層、3層に限定されるものではなく、それら以上の数の層を形成してもよい。

【0026】3層を越える層を形成した場合の熱活性化方法においては、上記2層、3層の場合に準じて熱エネルギーを付与するものである。

【0027】付与する熱エネルギーとしては、上記式（4）を満足すればよく、特に制限はないが、サーマルヘッドによる熱活性化の場合は、好ましくは、 $0.10 \sim 2.00 \text{ mJ/dot}$ 、より好ましくは、 $0.20 \sim 1.00 \text{ mJ/dot}$ である。ここに1dotは、 $1/64 \text{ mm}^2$ の面積に定義する又は熱ロール熱風等の静的な温度による熱活性化方法において、温度の印加時間によることなく、好ましくは、 $50 \sim 300^\circ\text{C}$ 、より好ましくは、 $80 \sim 200^\circ\text{C}$ である。光照射、電子線照射等を熱変換して行う場合の熱活性化方法においても、上記好ましい条件が採用される。

【0028】環境温度又は被着体温度としては、常に、 $T_1 > T_{n-(n-2)} > T_{n-(n-1)}$ を満足すればよく、特に制限はないが、好ましくは、 $-50 \sim 120^\circ\text{C}$ 、より好ましくは、 $-10 \sim 60^\circ\text{C}$ の範囲から選ばれる温度である。

【0029】これら感熱性粘着材料からなる粘着層としては、様々なものが挙げられるが、熱可塑性樹脂と固体可塑剤とを含有する感熱性粘着剤層が最も活性化エネルギーに対応した高粘着力発現に適していることが判明した。つまり、熱印加時に固体可塑剤が溶融し、熱可塑性樹脂内に相溶し、熱可塑性樹脂が可塑性及び軟化状態になり粘着力を発現するのであるが、通常は、低温環境下又は低温被着体に貼り付けるときに、この溶融し液体状態になった固体可塑剤が固体化又はアモルファス化してしまい、著しく粘着力が低下してしまうのである。ま

た、低温環境下又は低温被着体で高粘着を発現させる感熱性粘着材料の不利益の一つとして、常温環境又は常温被着体以上の環境下での粘着力が低下するという現象が挙げられる。低温下で熱印加され活性化した粘着層は、常温環境においては過剰粘着状態となり、必ずしも強度な粘着状態とはならない。

【0030】この二律背反問題に対して、本発明は、各環境温度又は被着体温度に対して、最大粘着力を発現する活性エネルギーの感熱性粘着剤層を2層以上積層するものである。例えば、図2に示すように、低温下で高粘着を示す感熱性粘着層（T₁層）を下層、その温度以上で高粘着を示す感熱性粘着剤層（T₂層）を上層に積層することにより、低温環境下においては高活性化エネルギーで全層を活性化し、高温環境下においては、低活性化エネルギーで上層のみを活性化し、高範囲環境で高粘着化を達成するものである。

【0031】また、該感熱性粘着剤層において、下層になるにしたがい、過冷却性促進剤の含有量を多くすることによって、固体可塑剤の融点を低下させることにより、低温粘着力は向上する。過冷却性促進剤とは、固体可塑剤の融点を降下させ、融点以下の温度環境においても液体状態を維持させる材料である。過冷却性促進剤の融点物性値としては、60～180℃が好ましい。この過冷却性促進剤としては、N-ヒドロキシメチルステアリン酸アミド、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド等のワックス類、2-ベンジルオキシナフタレンなどのナフトール誘導体、アセチルピフェニル、p-ベンジルピフェニル、4-アリルオキシピフェニル等のピフェニル誘導体、1,2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン、2,2'-ビス(4-メトキシフェノキシ)ジエチルエーテル、ビス(4-メトキシフェニル)エーテル等のポリエーテル化合物、炭酸ジフェニル、シュウ酸ジ(p-メチルベンジル)、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸ジ(p-クロルベンジル)エステル等の炭酸又はシュウ酸ジエステル誘導体等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。中でも、シュウ酸ジベンジル誘導体が好ましい。

【0032】また、最上層の感熱性粘着剤層中に、ブロッキング防止剤を添加することにより、高温高湿環境におけるブロッキングを向上させることができる。ブロッキング防止剤として、ワックス、無機フィラー等が挙げられる。ワックスとしては、例えば、動植物性ワックス、合成ワックス等のワックス類や高級脂肪酸、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸アニリド、芳香族アミンのアセチル化物、パラフィンワックス、木ろう、カルナウバろう、シェラック、モンタンろう、酸化パラフィン、ポリエチレンワックス、酸化ポリエチレン等が挙げられ、高

級脂肪酸としては、例えば、ステアリン酸、ベヘン酸等が、高級脂肪酸アミドとしては、例えば、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、N-メチルステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、メチロールベヘン酸アミド、メチロールステアリン酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド等が、高級脂肪酸アニリドとしては、例えば、ステアリン酸アニリド、リノール酸アニリド等が、芳香族アミンのアセチル化物としては、例えば、アセトトルイジド等が挙げられる。無機フィラーとして、アルミニウム、亜鉛、カルシウム、マグネシウム、バリウム、チタン等の炭酸塩、酸化物、水酸化物、硫酸塩等及び天然シリカ、ゼオライト、カリオン、焼成カリオン等の粘土類を含む無機系顔料が挙げられる。ブロッキング防止剤としては、上記に限定されるものではないが、中でも、特に無機フィラーが好ましく、さらに、無機フィラーの吸油量が低いものが、粘着力の副作用等がきわめて小さいことから、より好ましいものとなる。

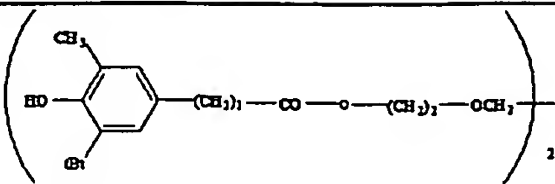
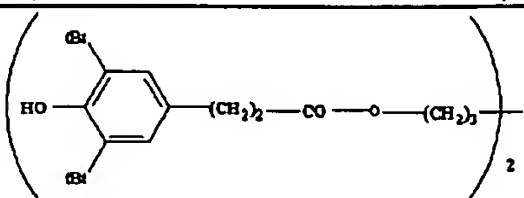
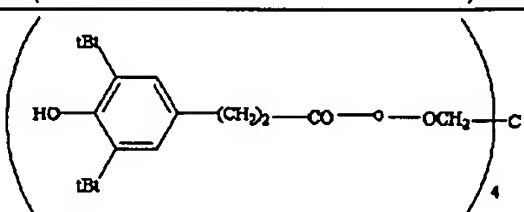
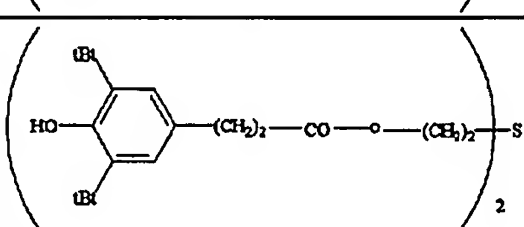
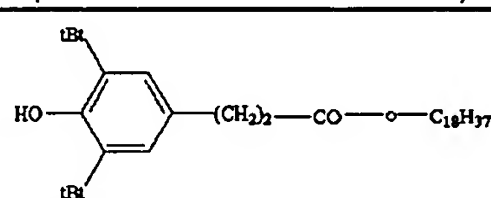
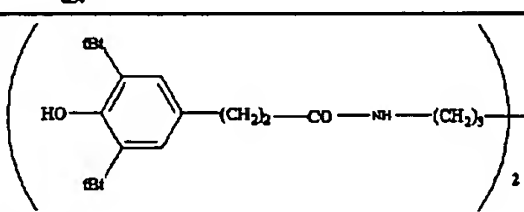
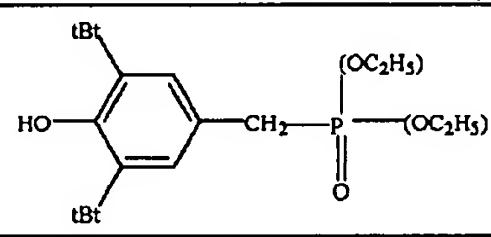
【0033】本発明における感熱性粘着剤層を構成する熱可塑性樹脂としては、(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-塩化ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、酢酸ビニル-エチレン-塩化ビニル共重合体、酢酸ビニル-エチレン-アクリル酸エステル共重合体、酢酸ビニル-エチレン-スチレン共重合体、ポリブタジエン、ポリウレタン、ポリ2-エチルヘキシルアクリレート等の樹脂が挙げられ、感熱性粘着剤層の熱可塑性樹脂エマルジョンとして、アクリル酸エステル共重合体を用いると高粘着化を図ることができる。特に、その中でも、ポリ2-エチルヘキシルアクリレートが粘着力を高める樹脂として好ましい。また、熱可塑性樹脂としては、エマルジョンタイプのものを用いることにより、製造性、安全性、利便性に優れたものとなる。

【0034】さらに、固体可塑剤として、表1に示すフェノール化合物、表2に示すベンゾトリアゾール化合物、表3、4に示すスルホンアミド化合物が化合物、表5に示すフタル酸化合物から選ばれる少なくとも1種以上を、上記ポリ2-エチルヘキシルアクリレートと組み合わせることにより、ブロッキング性の改善と粘着力の向上との双方をより相乗的に向上させることができる。

【0035】

【表1】

<フェノール系化合物>

化合物 1	
化合物 2	
化合物 3	
化合物 4	
化合物 5	
化合物 6	
化合物 7	

<ベンゾトリアゾール化合物>

化合物 8	
化合物 9	
化合物 10	
化合物 11	
化合物 12	
化合物 13	
化合物 14	
化合物 15	

【0037】

【表3】

<スルホンアミド化合物>

化合物 16	
化合物 17	
化合物 18	
化合物 19	
化合物 20	
化合物 21	
化合物 22	

【0038】

* * 【表4】

<スルホンアミド化合物>

化合物 23	
化合物 24	
化合物 25	
化合物 26	
化合物 27	
化合物 28	
化合物 29	

【0039】

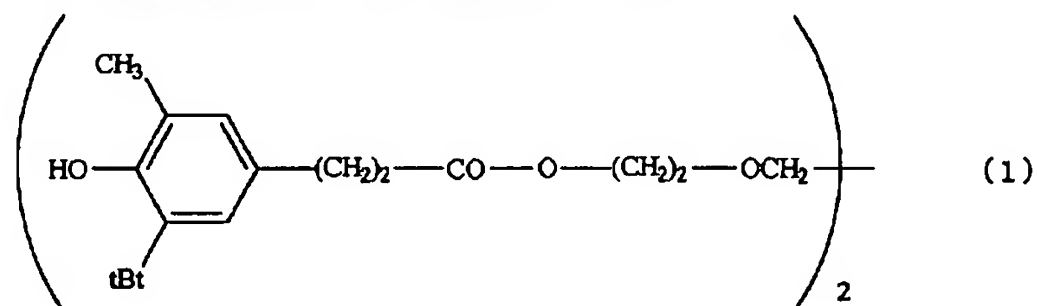
【表5】

<フタル酸化合物>

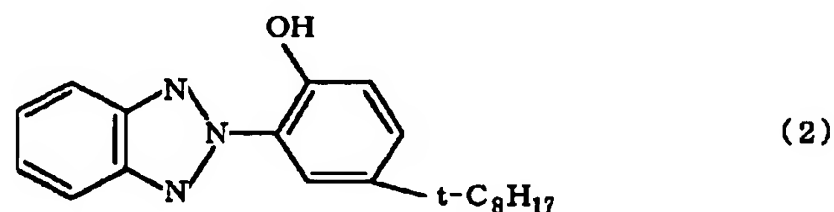
化合物 30	
化合物 31	
化合物 32	
化合物 33	
化合物 34	
化合物 35	
化合物 36	
化合物 37	

【0040】これら固体可塑剤の中でも、下記式 *力、ブロッキング性の面から好ましく用いられる。

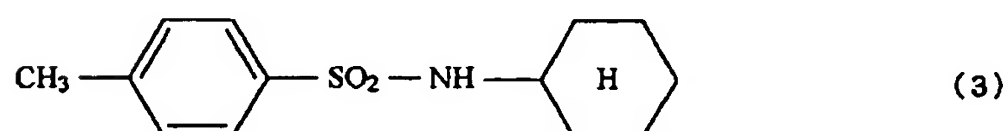
(1)、(2) 又は (3) で表わされる化合物が、粘着*30 【化7】



【化8】



【化9】



【0041】さらには、粘着剤層と支持体との間に、中空粒子を主成分とするアンダー層を設けることにより、サーマルヘッドから供給される熱エネルギーを高効率に

利用することができ、少ないエネルギーで十分な粘着力の発現を可能とする。アンダー層に用いる中空粒子は、アクリル系ポリマーや塩化ビニリデン系ポリマー等の高

分子化合物が挙げられる。

【0042】またさらに、熱可塑性樹脂、液体可塑剤を含浸させた熱可塑性樹脂、固体可塑剤、過冷却性促進剤、液体可塑剤を内包したマイクロカプセルのいずれか1種以上を主成分とするアンダー層を設けることにより、低温環境下において、熱可塑性樹脂が軟化状態を維持しやすくなり、低温粘着力が向上する。本発明においては、感熱性粘着剤層を形成した支持体の反対面に、ロイコ染料と顕色剤とを主成分とする感熱記録層が設けることによっても、様々な付加価値が得られる。例えば、感熱発色層側、感熱粘着剤層側から熱を印加させることにより、粘着活性化と感熱発色を同時に行うことができるものとなる。

【0043】本発明の感熱性粘着材料の活性化方法としては、熱風活性化方式、熱ロール活性化方式、サーマルヘッド活性化方式等、種々の活性化方式が採用可能であるが、上記一般式(4)の関係にある熱エネルギーを通電時間の変調による活性化方式により、サーマルヘッドを用いて熱活性化する方法が好ましい。通電時間の変調による活性化方式とは、サーマルヘッドに与える電流を一定としながら、通電時間を長短と異にして、そのサーマルヘッドにより、エネルギーを付与する方式という。

【0044】本発明における感熱性粘着剤層を構成する液体可塑剤としては、アジピン酸ジオクチル(凝固点=-70℃)、アジピン酸イソノニル(凝固点=-70℃)、アジピン酸イソデシル(凝固点=-50℃)、アジピン酸ジ-n-アルキル(凝固点=-6.8℃)、アゼライン酸ビス(2-エチルヘキシル)(凝固点=-60℃)、アジピン酸ジブチル(凝固点=-70℃)、アジピン酸ジ-n-ヘキシル(凝固点=-8℃)、セバシン酸ジブチル(凝固点=-9.7℃)、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシル(凝固点=-62℃)、マレイン酸ジブチル(凝固点=-85℃)、マレイン酸ジ-n-エチルヘキシル(凝固点=-60℃)、フマル酸ジブチル(凝固点=-20.8℃)、リン酸トリクレシル(凝固点=-30℃)、トリエチルホスフェート(凝固点=-56.5℃)、トリブチルホスフェート(凝固点=-56.5℃)、トリス・(2-エチルヘキシル)ホスフェート(凝固点=-70℃)、トリ(クロロエチル)ホスフェート(凝固点=-20℃)、トリスジクロロプロピルホスフェート(凝固点=26.8℃)、リン酸トリブトキシエチル(凝固点=-70℃)、トリス(β-クロロプロピル)ホスフェート、トリフェニルフォスフェート(凝固点=49℃)、リン酸トリス(イソプロピルフェニル)(凝固点=-20℃)、オクチルジフェニルホスフェート(凝固点=-35℃)、クレジルジフェニルホスフェート(凝固点=-30℃)、アセチルクエン酸トリエチル(凝固点=-45℃)、アセチルクエン酸トリブチル(凝固点=-80℃)、フタル酸ブチルベンジル(凝固点=-40℃)、フタル酸ジ-n-ブチル(凝

固点=-35℃)、フタル酸ジメチル(凝固点=0℃)、フタル酸ジブチル、フタル酸ジエチル(凝固点=-5℃)、フタル酸ジヘブチル(凝固点=-46℃)、フタル酸ジオクチル(凝固点=-55℃)、フタル酸ジイソノニル(凝固点=-45℃)、フタル酸ジイソデシル(凝固点=-45℃)、フタル酸ジトリデシル(凝固点=-21℃)等が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0045】本発明に係る感熱性粘着剤層には、粘着力を向上するために、粘着付与剤を添加することができる。この粘着付与剤の具体例としては、テルペン樹脂、脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、クマロン-インデン樹脂、スチレン系樹脂、フェノール樹脂、テルペンフェノール樹脂、ロジン誘導体樹脂等が挙げられる。これら粘着付与剤は、重量基準で熱可塑性樹脂エマルジョン100部に対し200部以下、好ましくは、20~150部の範囲で混合して用いられる。粘着付与剤の添加量が、200部を越えるとブロッキングを生じ易くなるので好ましくない。

【0046】本発明に係る感熱性粘着剤層には、感熱性粘着剤層と支持体との接着又は感熱性粘着剤層内の凝集力を高める目的で、水性高分子バインダー、例えば、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、酸化澱粉、エーテル化澱粉、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、アルギン酸ソーダ等を添加することができる。この水性高分子バインダーの添加量は、感熱性粘着シートの本래の粘着力を損なわない範囲で添加され、通常は、重量基準で感熱性粘着剤層全固形分に対し30%以下、好ましくは10%以下である。

【0047】本発明に係る感熱性粘着剤層には、上記成分の外に必要に応じて、硬膜剤、防腐剤、染料、顕色剤、増感剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、pH調節剤、消泡剤等の各種添加剤を添加することができる。

【0048】本発明の感熱性粘着材料においては、感熱記録層が形成されていてもよい。本発明に用いる感熱記録層の感熱記録用ロイコ染料、顕色剤に関しては、一般に感熱記録用紙に用いられているものであれば、特に制限されない。塩基性ロイコ染料の具体例としては、例えば、フルオラン系化合物、トリアリールメタン系化合物、スピロ系化合物、ジフェニルメタン系化合物、チアジン系化合物、ラクタム系化合物、フルオレン系化合物等が挙げられるが、それらの吸収スペクトルの特性が550~1000nm間に少なくとも1個以上の極大吸収波長を有するものが好ましい。

【0049】これらのうち、フルオラン系化合物としては、例えば、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-シクロヘキシルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオ

ラン、3-(N-エチル-N-イソペンチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-イソブチル-N-エチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-[N-エチル-N-(3-エトキシプロピル)アミノ]-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-ヘキシルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジベンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-プロピルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-テトラヒドロフリルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(p-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(p-フルオロアニリノ)フルオラン、3-(p-トルイジノエチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(p-トルイジノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(3,4-ジクロロアニリノ)フルオラン、3-ビロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-エトキシエチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-フェニルフルオラン、3-(p-トルイジノエチルアミノ)-6-メチル-7-フェネチルフルオラン等が挙げられる。

【0050】また、トリールメタン系化合物としては、例えば、3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド(別名:クリスタルバイオレットラクトン又はCVL)、3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1,2-ジメチルインドール-3-イル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-フェニルインドール-3-イル)フタリド、3,3-ビス(1,2-ジメチルインドール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3,3-ビス(1,2-ジメチルインドール-3-イル)-6-ジメチルアミノフタリド、3,3-ビス(9-エチルカルバゾール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3,3-(2-フェニルインドール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3-p-ジメチルアミノフェニル-3-(1-メチルピロール-2-イル)-6-ジメチルアミノフタリド等が挙げられる。

【0051】さらに、スピロ系化合物としては、例えば、3-メチルスピロジナフトピラン、3-エチルスピロジナフトピラン、3,3'-ジクロロスピロジナフトピラン、3-ベンジルスピロジナフトピラン、3-プロピルスピロベンゾピラン、3-メチルナフト-(3-メトキシベンゾ)スピロピラン、1,3,3-トリメチル

-6-ニトロ-8'-メトキシスピロ(インドリン-2,2'-ベンゾピラン)等が、ジフェニルメタン系化合物としては、例えば、N-ハロフェニル-ロイコオラミン、4,4-ビス-ジメチルアミノフェニルベンズヒドリルベンジルエーテル、N-2,4,5-トリクロロフェニルロイコオラミン等が、チアジン系化合物としては、例えば、ベンゾイルロイコメチレンブルー、p-ニトロベンゾイルロイコメチレンブルー等が、ラクタム系化合物としては、例えば、ローダミンBアニリノラクタム、ローダミンB-p-クロロアニリノラクタム等が、フルオレン系化合物としては、例えば、3,6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレンスピロ(9,3')-6'-ジメチルアミノフタリド、3,6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレンスピロ(9,3')-6'-ビロリジノフタリド、3-ジメチルアミノ-6-ジエチルアミノフルオレンスピロ(9,3')-6'-ビロリジノフタリド等が挙げられる。

【0052】また、カラー塩基性ロイコ染料として3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-ベンゾ[α]フルオラン、3-ジブチルアミノ-ベンゾ[α]フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-メチルフルオラン、3-N-エチル-N-イソアミルアミノ-ベンゾ[α]フルオラン、3-N-エチル-N-p-メチルフェニルアミノ-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-6,8-ジメチルフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-ブロモフルオラン、3,6-ビス(ジエチルアミノフルオラン)-γ-(4'-ニトロ)アニリノラクタム、ビス(1-n-ブチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、ビス(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3-(4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドリル-3-イル)フタリド、3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドリル-3-イル)-4-アザフタリド、3-(4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-メチル-2-メチルインドリル-3-イル)フタリド、3-(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドリル-3-イル)フタリド、3,3-ビス(4-ジメチルアミノフェニル)-6-ジエチルアミノフタリド、3,7-ビス(4-ジメチルアミノ)-10-ベンゾリルフェノチアジン、3,3-ビス(4-ジエチルアミノ-6-エトキシフェニル)-4-アザフタリド、3-ジエチルアミノ-7-ジアニリノフルオラン、3-N-エチル-N-4-メチルフェニルアミノ-7-N-メチルアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-N-ジベンジルアミノフルオラン、3,6-ジメトキシフルオラン、3,6-ジブトキシフルオラン、3'-メト

キシ-4'-ラノキシフェニル-2-シチリルキノリン、2'、4'-ジオクトクシフェニル-2-シチリルキノリン等が挙げられる。

【0053】顕色剤としては、一般に感圧記録紙や感熱記録紙に用いられているものであればよく、特に制限されないが、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、 α -ナフトール、 β -ナフトール、p-オクチルフェノール、4-*t*-オクチルフェノール、p-*t*-ブチルフェノール、p-フェニルフェノール、1,1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン(別名:ビスフェノールA又はBPA)、2,2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ブタン、1,1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4,4'-チオビスフェノール、4,4'-シクロヘキシリデンジフェノール、2,2'-(2,5-ジブロム-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4,4'-イソプロピリデンビス(2-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-クロロフェノール)、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-メトキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-エトキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-*n*-ブトキシジフェニルスルホン、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)酢酸メチル、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)酢酸ブチル、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)酢酸ベンジル、2,4-ジヒドロキシ-2'-メトキシベンズアニリド等のフェノール性化合物、p-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、p-ヒドロキシ安息香酸エチル、4-ヒドロキシフタル酸ジベンジル、4-ヒドロキシフタル酸ジメチル、5-ヒドロキシイソフタル酸エチル、3,5-ジ-*t*-ブチルサリチル酸、3,5-ジ- α -メチルベンジルサリチル酸等の芳香族カルボン酸誘導体、芳香族カルボン酸又はその金属塩等が挙げられる。

【0054】本発明における感熱記録層において使用されるバインダーとしては、澱粉類、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチンなどのプロテイン、酸化澱粉、エステル化合物澱粉等のサッカロースの水性天然高分子化合物、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ソーダ、アクリル酸アミド-アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸アミド-アクリル酸エステル-メタクリル酸3元共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、ラテックス、ポリアクリルアミド、スチレン-無水マレイン酸共重合体等の水溶性合成高分子化合物やラテックス類、エチレン-無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩等の水溶性接着樹脂、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリアクリル酸エステル、スチレン-ブ

タジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリル酸メチル-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-アクリル酸共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体等のラテックス等が挙げられる。

【0055】また、感熱記録層の感度をさらに向上させるために、増感剤として、N-ヒドロキシメチルスチアリン酸アミド、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド等のワックス類、2-ベンジルオキシナフタレン等のナフトール誘導体、アセチルビフェニル、p-ベンジルビフェニル、4-アリルオキシビフェニル等のビフェニル誘導体、1,2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン、2,2'-ビス(4-メトキシフェノキシ)ジエチルエーテル、ビス(4-メトキシフェニル)エーテルなどのポリエーテル化合物、炭酸ジフェニル、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸ジ(p-クロルベンジル)エステル等の炭酸又はシュウ酸ジエステル誘導体等を挙げることができる。

【0056】感熱記録層に使用される顔料としては、ケイソウ土、タルク、カオリン、焼成カオリン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ケイ素、水酸化アルミニウム、尿素-ホルマリン樹脂等が挙げられる。感熱記録層の下部、すなわち支持体の上に、感熱発色性を向上させ、印字によるカスを防止するための中間層を設けること又は感熱記録層の上に、発色汚れや耐水性等を付与する目的で保護層を設けることも可能である。

【0057】本発明に係る支持体に好ましく用いられる原紙は、木材パルプと填料を主成分として構成される。木材パルプとしては、LBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等のパルプを含み、必要に応じて、従来公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、歩留まり向上剤、カチオン化剤、紙力増強剤等の各種添加剤を1種以上混合し、長網抄紙機、円網抄紙機、ツインワイヤ抄紙機等の各種装置により製造が可能であり、酸性、中性、アルカリ性で抄造できる。また、該原紙は、金属ロールと合成樹脂ロールからなるカレンダー装置をオンマシン処理してもよい。その際、オフマシン処理してもよく、処理後に、さらにマシンカレンダー、スーパーカレンダー等でカレンダー処理を施して平坦性を制御してもよい。

【0058】原紙に含まれる填料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成シリカ、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン、ゼオライト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウムのような白色無機顔料、スチレン系プラスチックビグ

メント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂のような有機顔料等が挙げられる。

【0059】感熱記録層、中間層、保護層を設ける塗工方法として、ブレード塗工法、グラビア塗工法、グラビアオフセット塗工法、バー塗工法、ロール塗工法、ナイフ塗工法、エアナイフ塗工法、コンマ塗工法、Uコンマ塗工法、AKKU塗工法、スミージング塗工法、マイクログラビア塗工法、リバースロール塗工法、4本又は5本ロール塗工法、ディップ塗工法、落下カーテン塗工法、スライド塗工法、ダイ塗工法等、公知の塗工方法が採用可能である。

【0060】本発明の感熱性粘着材料の貼付方法は、感熱性粘着剤層面に熱活性化させて粘着力を発現させ、この粘着力を発現させた感熱性粘着材料を被着体に貼り付けることによってなされる方法である。被着体としては、特に制限はないが、ポリオレフィン樹脂が好ましい。

【0061】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例によってなんら限られるものではない。なお、「部」及び「%」は、いずれも重量基準である。また、塗工量を示す値は断わりのない限り乾燥後の塗工量である。

【0062】実施例1

〔固体可塑剤分散液（A液）の調製〕固体可塑剤として化合物30（融点73℃）を100部に、分散剤としてポリビニルアルコール10%水溶液100重量部と水200部を均一に混合して、ボールミルを用いて平均粒子径1.0μmになるまで粉碎し、固体可塑剤分散液（A液）を調製した。

【0063】〔過冷却性促進剤分散液（B液）の調製〕過冷却性促進剤としてアセチルビフェニルを100部に、分散剤としてポリビニルアルコール10%水溶液100部と水300部を均等に混合して、ボールミルを用いて平均粒子径が1.0μmになるまで粉碎し、過冷却性促進剤分散液（B液）を調製した。

【0064】〔第一層感熱性粘着剤層塗液（C1液）の調製〕固体可塑剤分散液（A液）を400部に、熱可塑性樹脂エマルジョンとして固形分50%の天然ゴムエマルジョン（平均粒子径0.68μm、ガラス転移点-40℃、平均分子量45万）100部と、粘着付与剤としてテルペンフェノール50%分散液50部と過冷却性促進剤分散液（B液）130部を混合して、感熱性粘着剤層塗液（C1液）を調製した。

【0065】〔第二層感熱性粘着剤層塗液（C2液）の調製〕固体可塑剤分散液（A液）を400部に、熱可塑性樹脂エマルジョンとして固形分50%の天然ゴムエマルジョン（平均粒子径0.68μm、ガラス転移点-40℃、平均分子量45万）100部と、粘着付与剤とし

てテルペンフェノール50%分散液50部を混合して、感熱性粘着剤層塗液（C2液）を調製した。

【0066】〔染料分散液（D液）の調製〕3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン1.0部とポリビニルアルコール10%水溶液1.0部と水2.0部の処方比率からなる混合物を、サンドグラインダーを用いて平均粒径が0.7~1.0μmになるように粉碎、分散化して（D液）を調製した。

【0067】〔顕色剤液（E液）の調製〕4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン3.0部とシリカ1.0部とポリビニルアルコール10%水溶液4.0部と水10.0部の処方比率からなる混合物を、サンドグラインダーを用いて平均粒径が3μm以下になるように粉碎、分散化して（E液）を調製した。

【0068】〔感熱液（F液）の調製〕上記染料分散液（D液）4.0部と顕色剤液（E液）を18.0部と水3.0部の処方比率からなる混合液を、十分に攪拌して感熱液（F液）を調製した。

【0069】〔シリカ分散液（G液）の調製〕シリカを1.0部とポリビニルアルコール10%水溶液1.0部と水2.0部の処方比率からなる混合物を、サンドグラインダーを用いて平均粒径が3.0μm以下になるように粉碎、分散化して（G液）を調製した。

【0070】〔保護層液（H液）の調製〕上記シリカ分散液（G液）を4.0部、ポリビニルアルコール10%水溶液10.0部、ステアリン酸亜鉛30%分散液（中京油脂製Z-730）を1.0部、ポリアミドエビクロルヒドリンの12.5%溶解液3.2部及び水5.8部の処方比率からなる混合液を、十分に攪拌して保護層液（H液）を調製した。

【0071】〔感熱性粘着材料の作製〕支持体の片面に、ワイヤーバーを用いて感熱液（F液）を、坪量50g/m²の上質紙に染料重量が約0.5g/m²及び保護層液（H液）が乾燥重量3.5g/m²となるように順次、塗布、乾燥して、カレンダー処理を行い、表面を王研式平滑度計で2000sとした。さらに、その裏面に感熱性粘着剤層塗液の調製で作製した第一層感熱性粘着剤層塗液（C1液）を乾燥重量が20g/m²になるように塗工し、さらに、その上に第二層感熱性粘着剤層塗液（C2液）を乾燥重量が5g/m²になるように塗工、乾燥して、本発明の感熱性粘着材料を得た。

【0072】実施例2

実施例1において用いた第一層感熱性粘着剤層塗液（C1液）130部を260部に変更した以外は、実施例1と同様にして感熱性粘着材料を得た。

【0073】実施例3

実施例2において用いた第一層感熱性粘着剤層塗液（C1液）中の過冷却性促進剤をアセチルビフェニルをシュウ酸ジベンジルに変更した以外は、実施例2と同様にして感熱性粘着材料を得た。

【0074】実施例4

〔無機フィラー分散液（I液）の調製〕無機フィラーとして水酸化アルミニウムを100部に、分散剤としてポリビニルアルコール10%水溶液100部と水200部を均一に混合して、ボールミルを用いて平均粒子径1.0 μ mになるまで粉碎し、無機フィラー分散液（I液）を調製した。実施例3において用いた第二層感熱性粘着剤塗液（C2液）に対して、無機フィラー分散液（I液）を100部を追加した以外は、実施例3と同様にして感熱性粘着材料を得た。

【0075】実施例5

実施例4において用いた第一感熱性粘着層と第二感熱性粘着層中に用いられている熱可塑性樹脂エマルジョンである固形分50%の天然ゴムエマルジョン（平均粒子径0.68 μ m、ガラス転移点-40℃、平均分子量45万）を2-エチルヘキシルアクリレートを主成分とする固形分50%の熱可塑性樹脂エマルジョン（平均粒子径0.45 μ m、ガラス転移点-60℃、平均分子量25万）に変更し、同様に固体可塑剤を表1に示す化合物1に変更した以外は実施例4と同様にして感熱性粘着材料を得た。

【0076】実施例6

〔アンダー液（J液）の調製〕中空粒子エマルジョン（中空率50%、固形分25%）4.0部とスチレンブタジエンラテックス（固形分50%）0.4部とポリビニルアルコール（固形分10%水溶液）1.0部及び水1.1部を、十分に混合してアンダー液（J液）を調製した。実施例5の第一層感熱性粘着剤層と支持体との間に、アンダー液（J液）を乾燥重量が3g/m²になるように塗工、乾燥した以外は、実施例5と同様にして本発明の感熱性粘着材料を得た。

【0077】実施例7

実施例6において用いたアンダー液（J液）に代えて、熱可塑性樹脂である2-エチルヘキシルアクリレートエマルジョン（平均粒子径0.45 μ m、ガラス転移点-60℃、平均分子量25万）を乾燥重量が3g/m²になるように塗工乾燥した以外は実施例6と同様にして感熱性粘着材料を得た。

【0078】実施例8

実施例6において用いたアンダー液（J液）に代えて、ポリ2-エチルヘキシルアクリレート粒子の5%のDOAを複合させた樹脂エマルジョン（平均粒子径0.45 μ m、ガラス転移点-60℃、平均分子量25万）を乾燥重量が3g/m²になるように塗工乾燥した以外は実施例6と同様にして感熱性粘着材料を得た。

【0079】実施例9

実施例6において用いたアンダー液（J液）に代えて、固体可塑剤分散液（A液）を乾燥重量が3g/m²になるように塗工、乾燥した以外は、実施例6と同様にして感熱性粘着材料を得た。

【0080】実施例10

実施例6において用いたアンダー液（J液）に代えて、実施例3で用いた過冷却性促進剤であるシュウ酸ジベンジルを乾燥重量が3g/m²になるように塗工、乾燥した以外は実施例6と同様にして感熱性粘着材料を得た。

【0081】実施例11

実施例6において用いたアンダー液（J液）に代えて、液体可塑剤アジピン酸ジオクチル内包マイクロカプセル（DOA：シェル＝8：2、シェル＝ポリウレタン、平均粒子径1.0 μ m）を乾燥重量が3g/m²になるように塗工、乾燥した以外は、実施例6と同様にして本発明の感熱性粘着材料を得た。

【0082】比較例1

実施例1において用いた第二層感熱性粘着剤塗液（C2液）を乾燥重量が12g/m²になるように塗工、乾燥した以外は、実施例1と同様にして感熱性粘着材料を得た。

【0083】比較例2

実施例1において用いた第一層感熱性粘着剤塗液（C1液）を乾燥重量が12g/m²になるように塗工、乾燥した以外は、実施例1と同様にして感熱性粘着材料を得た。

【0084】このようにして得られた感熱性粘着材料について、ポリオレフィン及びポリ塩化ビラップに対する粘着性及び感熱記録層面とのブロッキング性を、以下の試験方法により評価した。

<粘着性＝5℃/15%温度環境（＝被着体温度）>
感熱性粘着材料を、4.0cm×9.0cmの長方形にカットし、大倉電気製感熱印字装置TH-PMDを用いて、ヘッド条件0.54mJ/dot、印字スピード4ms/line、プラテン圧6kgf/lineの条件にて感熱性粘着層を熱活性化させた。次いで、被着体（ポリオレフィンラップ）に加圧2kgのゴムローラーで長手方向に貼り付けて、1分後に剥離角度180℃、剥離速度300mm/minの条件で剥離させた。そのときの粘着力の抵抗値を数値で示した。単位は、gf/40mmである。

<粘着性＝30℃/65%温度環境（＝被着体温度）>
感熱性粘着材料を、4.0cm×9.0cmの長方形にカットし、大倉電気製感熱印字装置TH-PMDを用いて、ヘッド条件0.23mJ/dot、印字スピード4ms/line、プラテン圧6kgf/lineの条件にて感熱性粘着層を熱活性化させた。次いで、被着体（ポリオレフィンラップ）に加圧2kgのゴムローラーで長手方向に貼り付けて、1分後に剥離角度180℃、剥離速度300mm/minの条件で剥離させた。そのときの粘着力の抵抗値を数値で示した。単位は、gf/40mmである。

【0085】<ブロッキング性>同一サンプルの感熱記録層の保護層面と感熱性粘着剤層面とを接触させ、2k

29

g/cm²の圧力で、50℃、Dry条件下、24時間試験した後、室温で放置後サンプルを剥した。そのときのブロッキング性を表6に示すランクで評価した。 *

ランク	ひっかり	剥離音	点状転写	ハガレ
10	自重			
9	若干あり	音なし		
8	あり	若干あり		
7		あり		
6			一部あり	
5			30～50%	
4			50%～全面	
3				一部あり
2				30～50%
1				50%～全面

これらの結果を表7に示す。 *

※【表7】

	PO ラップに対する 粘着性 (gf/40mm)		PVC ラップに対する 粘着性 (gf/40mm)		ブロッキング (ランク)
	5℃/15%	30℃/65%	5℃/15%	30℃/65%	
実施例 1	1840	1921	2101	2203	8
実施例 2	1900	1950	2212	2315	8
実施例 3	1995	2003	2259	2356	8
実施例 4	1980	1972	2220	2190	10
実施例 5	2250	2189	2553	2383	10
実施例 6	2844	2550	3145	2861	10
実施例 7	3248	3140	3350	3232	10
実施例 8	3522	3411	3616	3520	10
実施例 9	2611	2470	2927	2778	10
実施例 10	3300	3251	3648	3562	10
実施例 11	3158	3050	3220	3133	10
比較例 1	5	341	52	411	8
比較例 2	1782	25	1950	150	7

【0088】

【発明の効果】本発明によれば、低温から高温の広範な温度環境下、ポリオレフィンへの良好な粘着力を有し、活性化前の保存において優れたブロッキング性を有する感熱性粘着材料、その熱活性化方法及び感熱性粘着材料の貼付方法が提供され、感熱性粘着剤、粘着シートの設計、製作分野に寄与するところはきわめて大きいもので★

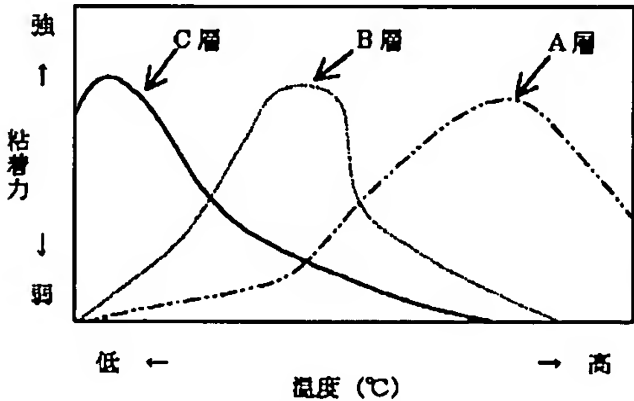
★ある。

【図面の簡単な説明】

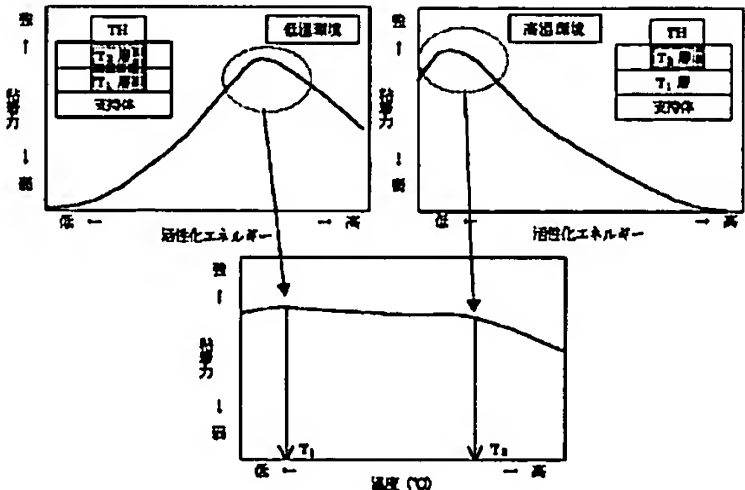
【図1】本発明の感熱性粘着材料の粘着力と温度の関係の1例を示す図である。

【図2】本発明の感熱性粘着材料の粘着力と活性化エネルギーの関係を示す図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4J004 AA07 AA09 AA10 AA14 AA17
AA18 AB01 AB03 CA02 CB02
CC02 CE01 FA01 GA01
4J040 BA182 BA192 CA051 CA061
CA111 DA022 DA031 DA152
DB041 DC031 DE021 DF041
DF051 DF081 EF001 GA01
GA03 GA07 GA13 HA136
HA196 HA256 HA306 HA356
HB03 HB16 HB19 HB25 HB30
HB32 HB34 HB37 HB40 HC11
HC25 HD17 HD24 JA09 JB01
JB09 KA02 KA05 KA31 KA35
KA42 LA08 MA11 PA30